[Claim 1] An ink composition comprising at least one dye selected from water-soluble dyes represented by the following general formulas (1) to (3) and a surfactant.

General Formula (1)

[Formula 1]

(In general formula (1) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. R<sup>4</sup> represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 1 and may be substituted. Herein, the water-soluble dyes represented by general formula (1) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 1

[Formula 2]

Mark \* indicates a connecting site.

General Formula (2)

[Formula 3]

$$\begin{array}{c|c}
R^5 & N = N - R^6 \\
N & Z_a \\
Z_c - Z_b
\end{array}$$

(In general formula (2)  $R^5$  represents a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group.  $Z_a$  represents -N=, -NH-, or  $-C(R^{11})=$ .  $Z_b$  and  $Z_c$  each independently represent -N= or  $-C(R^{11})=$ . Herein,  $R^{11}$  represents a hydrogen atom or a non-metallic substituent group.  $R^6$  represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 2 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by

general formula (2) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 2

[Formula 4]

Mark \* indicates a connecting site.

General Formula (3)

[Formula 5]

$$R^{8} \longrightarrow N = N - R^{10}$$

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow OH$$

$$R^{9}$$

(In general formula (3) R<sup>7</sup> and R<sup>9</sup> each independently represent a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. R<sup>8</sup> represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group,

an aryl group, an aryloxy group, a cyano group, an acylamino group, a sulfonyamino group, an alkoxycarbonylamino group, an ureido group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sulfonyl group, an acyl group, an alkylamino group, an arylamino group, an acyl group, or an ionic hydrophilic group.

R<sup>10</sup> represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 3 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by general formula (3) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.) Heterocyclic Groups of Group 3

### [Formula 6]

Mark \* indicates a connecting site.

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-41161 (P2003-41161A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> |       | 識別記号                        | FΙ      |           |          |            | j                | f-7]-}*(参考) |
|---------------------------|-------|-----------------------------|---------|-----------|----------|------------|------------------|-------------|
| C 0 9 D                   | 11/00 |                             | C 0 9 I | )         | 11/00    |            |                  | 2 C 0 5 6   |
| B41J                      | 2/01  |                             | B411    | <b>N</b>  | 5/00     |            | В                | 2H086       |
| B41M                      | 5/00  |                             |         |           |          |            | E                | 4J039       |
|                           |       | •                           | C 0 9 1 | 3         | 29/42    |            | Α                |             |
| C 0 9 B                   | 29/42 |                             |         | :         | 29/46    |            |                  |             |
|                           |       | 審査請求                        | 未請求     | <b>青求</b> | 項の数 6    | OL         | (全 35 頁)         | 最終頁に続く      |
| (21)出願番号                  | •     | 特願2001-224805(P2001-224805) | (71)出   | 顏人        | , 000005 | 201        |                  |             |
|                           |       |                             |         |           | 富士写      | 真フイ        | ルム株式会社           | :           |
| (22)出顧日                   |       | 平成13年7月25日(2001.7.25)       |         |           | 神奈川      | 県南足        | <b>柄市中沼210</b> 種 | 番地          |
|                           |       |                             | (72)発   | 明者        | 西田       | 伸洋         |                  |             |
|                           |       |                             |         |           | 神奈川      | 県南足        | <b>柄市中沼210</b> 名 | 幹地 富士写真     |
|                           |       |                             |         |           | フイル      | ム株式        | 会社内              |             |
|                           |       |                             | (72)発   | 明者        | 山之内      | 淳一         |                  |             |
|                           |       |                             |         |           | 神奈川      | <b>県南足</b> | 柄市中沼210和         | 路地 富士写真     |
|                           |       |                             |         |           | フイル      | ム株式        | 会社内              |             |
|                           |       |                             | (74)代   | 里人        | . 100105 | 547        |                  |             |
|                           |       |                             |         |           | 弁理士      | 小栗         | 昌平 (外            | 4名)         |
|                           |       |                             |         |           |          |            |                  | 最終頁に続く      |

### (54)【発明の名称】 インク組成物及びインクジェット記録方法

### (57)【要約】

【課題】取り扱い性、臭気、安全性等に優れた水性インクを用い、得られる画像の色相、耐候性、耐水性などに優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、しかも吐出安定性が高いインク組成物、さらには色相、耐候性、耐水性などに優れ、細線の滲みなどの画質についての欠点が改善された画像を形成することができるインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】特定構造の水溶性イエロー染料および界面 活性剤を含有するインク組成物およびこのインク組成物 を用いたインクジェット記録方法。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (1) ~ (3) で表される水 溶性染料から選択される少なくとも一種と界面活性剤と を含有することを特徴とするインク組成物。

### 一般式(1)

### 【化1】

\* (一般式(1) 中、R¹、R²およびR³は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R⁴は、下記複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で

表される水溶性染料は分子中に少なくとも1つのイオン

複素環基の群1

性親水性基を有する。)

### 10 【化2】

### 一般式(2) 【化3】

$$\begin{array}{c|c}
R^5 & N = N - F \\
N & Z_a \\
Z_c - Z_b
\end{array}$$

(一般式(2)中、R⁵は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、またはイオン性

親水性基を表す。 Zaは、-N=、-NH-、または-C(R<sup>11</sup>) =を表す。 ZbおよびZcは、各々独立して、-N=または-C(R<sup>11</sup>) =を表す。ここで、R<sup>11</sup> は水素原子または非金属置換基を表す。 R<sup>6</sup>は、下記複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群 2

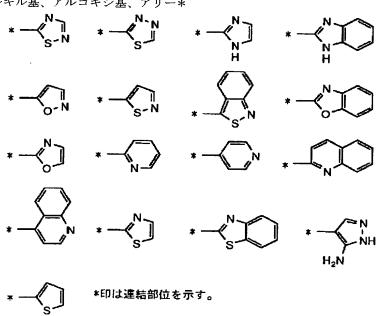
【化4】

一般式(3) 【化5】

(一般式(3)中、R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水 素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、ア ラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチ オ基、またはイオン性親水性基を表す。 R<sup>8</sup>は、水素原 30 【化6】 子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー\*

\*ル基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、 20 スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、 ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコ キシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル 基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリ ールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基 を表す。R<sup>10</sup>は、下記複素環基の群3から選ばれる置換 されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式 (3) で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイ オン性親水性基を有する。)

複素環基の群3



【請求項2】 界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤で 50 あることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 界面活性剤が、下記一般式(I) または(II) で表されることを特徴とする請求項2に記載のインク組成物。

#### 一般式(I)

【化7】

(一般式(I)中、 $R_1$ は炭素数 $5\sim40$ のアルキル基を表わす。 $m^1$ はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、 $2\sim40$ の数である。)

一般式(II)

【化8】

$$R_2COO - CH_2CH_2O)_{m^2} H$$

(一般式 (II) 中、 $R_2$ は炭素数  $5 \sim 40$ のアルキル基を表わす。 $m^2$ はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、 $2 \sim 40$ の数である。)

【請求項4】 界面活性剤が、下記一般式 (III) で表されることを特徴とする請求項2に記載のインク組成物。

一般式(III)

【化9】

$$R_{1}$$
 $R_{1}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{3}$ 

【化10】

を表す。ここで、 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に、炭素数  $1\sim18$ のアルキル基を表す。 $R_6$ は水素原子、炭素数  $1\sim6$ のアルキル基、またはフェニル基を表す。 $m^3$ 、 $m^4$ は、それぞれエチレンオキシドの平均付加モル数を表し、 $m^3+m^4$ は0~100の数である。但し、 $m^3=0$ のときは、 $R_6$ は水素原子を表す。 $m^4=0$ のときは、 $R_6$ は水素原子を表す。また、Xが水素原子のときは、 $m^3$ は $1\sim100$ の数である。)

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のインク 組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方 法。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する への溶解性が不十分であり、インクジラ 受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて 50 ンクとしては使用することができない。

吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット 記録方法であって、インク滴が請求項1~4のいずれか に記載のインク組成物からなることを特徴とするインク ジェット記録方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性が優れたインクジェット記録用インク組成物およびそれ10 を用いたインクジェット記録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、20 水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なイエロー色相を有し、光堅牢性に優れた着色剤が強く望まれている。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス(C. I.)番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料・では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。特開平2-212566号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット用インクが開示されている。しかし、同公報で用いている染料は、色相の改善と光堅牢性が不十分である。同公報に記載の色素には、湿熱堅牢性にも問題がある。また、特開平4-22714号公報には、感熱転写用色素として、チアジアゾリルーアゾーピラゾールイエロー色素が示されているが、この色素は、水溶液への溶解性が不十分であり、インクジェット用水溶性インクとしては使用することができない。

【0005】また一方、特開昭58-74761号、同 60-92369号各公報には染料、グリセリンとジエ チレングリコール、アルコールのエチレンオキサイド付 加物からなるインク、更に、特開2000-26509 8号公報には長鎖で直鎖アルコールのエチレンオキサイ ド付加物を用いることができたとしても十分ではなく、 保存中に形成された画像の画像品質が劣化するという欠 点を有していた。

【0006】また特開平6-88048号、同8-33 3532号、同8-333533号、米国特許第583 10 7043号、同第5626655号の各公報等には、高 級アルコールのエチレンオキサイドの付加物を使用する インクで画像の滲みが軽減できると提案されているが目 詰まりしやすく、印字後の画像保存性が悪く色調が変化 するなどの欠点を有している。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吐出 安定性が高く、得られる画像の色相、耐候性、耐水性、 滲みなどの画質についての欠点が無く、しかも吐出安定 性が高いインク組成物、特にインクジェット記録用イン 20 ク組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、 色相、耐候性、耐水性などに優れ、滲みなどの画質につ いての欠点が改善された画像を優れた吐出安定性の基で 形成することができるインクジェット記録方法を提供す ることにある。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記のイン

【0012】一般式(2) [0013]

【化13】

$$R^{5}$$
 $N=N-R^{6}$ 
 $Z_{a}$ 
 $Z_{c}-Z_{b}$ 

ク組成物およびインクジェット記録方法により達成され た。即ち、本発明によれば下記構成のインク組成物およ びインクジェット記録方法が提供される。

1. 下記一般式(1)~(3)で表される水溶性染料か ら選択される少なくとも一種と界面活性剤とを含有する ことを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

[0009]

【化11】

【0010】(一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR 3は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ 基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ア リール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイ オン性親水性基を表す。R⁴は、下記複素環基の群1か ら選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但 し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少な くとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群1

[0011] 【化12】

【0014】(一般式(2)中、R5は、水素原子、シ アノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル 基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ま たはイオン性親水性基を表す。Zaは、-N=、-NH -、または-C( $R^{11}$ )=を表す。ZbおよびZcは、 各々独立して、-N=または-C(R<sup>11</sup>)=を表す。こ こで、R<sup>11</sup>は水素原子または非金属置換基を表す。R<sup>6</sup> は、下記複素環基の群2から選ばれる置換されていても

50 よい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水

9

溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性 基を有する。)

複素環基の群 2

\*【0015】 【化14】

\*印は連結部位を示す。

【0016】一般式(3) 【0017】 【化15】

$$R^{0}$$
 $N = N - R^{10}$ 
 $N = N - R^{10}$ 

【0018】(一般式(3)中、R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>8</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

キシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>10</sup>は、下記複素環基の群3から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、100円式(3)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群3

[0019]

【化16】

【0020】2. 界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤 であることを特徴とする上記1に記載のインク組成物。 3. 界面活性剤が、下記一般式(I) または(II) で表 わされることを特徴とする上記2に記載のインク組成 物。

一般式(I)

[0021]

【化17】

$$R_1O - (CH_2CH_2O)_{m1} - H$$

『U022』(一般式(I)中、R1は炭素数5~40 のアルキル基を表わす。m¹はエチレンオキシドの平均 付加モル数を表わし、2~40の数である。)

一般式(II)

[0023]

【化18】

【0024】(一般式(II)中、R2は炭素数5~40 のアルキル基を表わす。m<sup>2</sup>はエチレンオキシドの平均 付加モル数を表わし、2~40の数である。)

4. 記界面活性剤が、下記一般式 (III) で表わされる ことを特徴とする上記2に記載のインク組成物。

一般式(III)

[0025]

【化19】

$$R_{1}$$
 $R_{1}$ 
 $C = C - X$ 
 $C = C - X$ 
 $C = C - X$ 
 $C = C + 2C + 2C$ 
 $C = C + 2C + 2C$ 
 $C = C + 2C$ 
 $C = C$ 
 $C = C$ 

【0026】(一般式 (III)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞ 50 (I)  $\sim$  (III)で表されるノニオン界面活性剤の少な

れ独立に、炭素数1~18のアルキル基を表す。R 3は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、またはフ エニル基を表す。Xは、水素原子、または

[0027]

【化20】

$$\begin{array}{c|c}
R_4 \\
 \hline
C - R_5 \\
 \hline
O - (CH_2CH_2O)_{m^4} - R_6
\end{array}$$

【0028】を表す。ここで、R4、R5は、それぞれ独 30 立に、炭素数1~18のアルキル基を表す。R<sub>6</sub>は水素 原子、炭素数1~6のアルキル基、またはフェニル基を 表す。m³、m⁴は、それぞれエチレンオキシドの平均付 加モル数を表し、m³+m⁴は0~100の数である。但 し、m³=0のときは、R₃は水素原子を表す。m⁴=0 のときは、Reは水素原子を表す。また、Xが水素原子 のときは、m³は1~100の数である。)

5. 上記1~4のいずれかに記載のインク組成物を用い ることを特徴とするインクジェット記録方法。

6. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有 40 する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、 受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法で あって、インク滴が上記1~4のいずれかに記載のイン ク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録 方法。

[0029]

【発明の実施の形態】以下に本発明についてさらに詳細 に説明する。本発明のインク組成物は、上記一般式

(1)~(3)で表される水溶性染料から選択される少 なくとも一種と、界面活性剤、好ましくは上記一般式

くとも一種を含有する。まず、上記一般式 (1) ~ (3) で表される水溶性染料について説明する。

【0030】本発明のインク組成物に含有される上記一 般式(1)~(3)で表される水溶性染料はイエロー染 料を含み、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を 示す。なかでも、水溶液の吸収スペクトルのλmax (nm) の吸光度 [ lmax と lmax + 70 (nm) の 吸光度Ιλ<sub>max+70</sub>との比(Ιλ<sub>max+70</sub>/Ιλ<sub>max</sub>)が、 0. 2以下であるイエロー染料が好ましい。

【0031】一般式(1)~(3)中、R1、R2、 R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原 子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアル キル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、 アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表すアルキル基 には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキ ル基が含まれる。該アルキル基としては、炭素原子数が 1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒ ドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原 例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエ チル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、およ び4-スルホブチルが含まれる。

【0032】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表 すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキ ル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シク ロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロ アルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性 基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキ 30 シルが含まれる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup> が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基 および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基 としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ま しい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。ア ラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチル が含まれる。

【0033】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表 すアリール基には、置換基を有するアリール基および無 置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭 40 素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基の 例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ア ルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。 アリール基の例には、フェニル、pートリル、pーメト キシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0034】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表 すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基 および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチ オ基としては、炭素原子数が1~12のアルキルチオ基 50 およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例に

が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれ る。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチル チオが含まれる。R¹、R²、R³、R⁵、R¹、およびR° が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチ オ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリー ルチオ基としては、炭素原子数が6~12のアリールチ オ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、および イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例に は、フェニルチオ基およびpートリルチオが含まれる。

【0035】R¹、R²、R³、R⁵、R7、およびR°が表 すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カル ボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。なかで も、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ 基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩 の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例に は、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリ ウムイオン) アンモニウムイオン、および有機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン) が含まれる。 【0036】一般式(3)中、R<sup>8</sup>は、水素原子、ハロ 子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の 20 ゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ア リールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニ ルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカル ボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ ニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ 基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0037】R<sup>®</sup>が表すハロゲン原子としては、フッ素 原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。 R<sup>8</sup>が表 すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無 置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子 数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例に は、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲ ン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル 基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、 t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シア ノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルお よび4-スルホブチルが含まれる。

【0038】R<sup>s</sup>が表すアルコキシ基には、置換基を有 するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれ る。アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のア ルコキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル 基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基 の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メト キシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキ シプロポキシが含まれる。R<sup>®</sup>が表すアリール基には、 置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が 含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7~12 のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル 基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、

は、フェニル、pートリル、pーメトキシフェニル、o ークロロフェニルおよびmー (3ースルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0039】R®が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、pーメトキシフェノキシおよびoーメトキシフェノキシが含まれる。R®が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5ージスルホベンズアミドが含まれる。

【0040】R<sup>s</sup>が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のスルホニルアミノ基が好ましい。スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。R<sup>s</sup>が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0041】R<sup>s</sup>が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1~12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3、3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。R<sup>s</sup>が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が401~12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0042】R<sup>s</sup>が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6~12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびpートリルチオ基が含まれる。R<sup>s</sup>が表すアルコキシカルボニル基には、置換

基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0043】R<sup>®</sup>が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例にはアルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。R<sup>®</sup>が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2ーヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0044】R<sup>s</sup>が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。R<sup>s</sup>が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0045】R\*が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。R\*が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6~12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2ークロロアニリノが含まれる。

30

【0046】R<sup>®</sup>が表すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【 0 0 4 7 】 一般式 ( 2 ) 中、 Z a は、 - N = 、 - N H - 、または - C (R<sup>11</sup>) = を表し、 Z b および Z c は、 各々独立して、 - N = または - C (R<sup>11</sup>) = を表し、 R<sup>11</sup>は水素原子または非金属置換基を表す。 R<sup>11</sup>が表す非 50 金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、ア

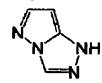
ラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。置換基の各々は、前記R<sup>1</sup>が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。一般式 (2) に含まれる2つの5\*\*

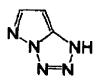
\*員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

[0048]

【化21】







【0049】一般式(1)中、R⁴は複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群1に示す複素環基の中でも、1,2、4−チアジアゾール、1,3,4−チアジアゾール、およびイミダゾールが好ましい。

【0050】一般式(2)中、R<sup>6</sup>は、複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。群2に示す複素環基の中でも、1,2、4ーチアジアゾール、1,3,4ーチアジブノール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

【0051】一般式(3)中、R<sup>10</sup>は、複素環基の群3から選ばれるいずれかの置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群3に示す複素環基の中でも、1、2、4-チアジアゾール、1、

0 3,4ーチアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

【0052】一般式(1)~(3)で表される水溶性染 料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含 む。一般式 (1) ~ (3) 中の、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、 R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>がイオン性親水性基である水溶性染 料の他、一般式(1)~(3)中の、R¹~R¹¹がさら にイオン性親水性基を置換基として有する水溶性染料が 含まれる。この様に、水溶性染料は分子中にイオン性親 水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分 散性が良好である。イオン性親水性基には、スルホ基、 ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが 含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好 ましく、スルホ基が特に好ましい。また、水溶性染料 は、分子中に2種以上のイオン性親水性基を含んでいて もよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カ ルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。カル ボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、 塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) アンモニウ 30 ムイオン、および有機カチオン (例、テトラメチルグア ニジウムイオン) が含まれる。

【0053】以下に一般式(1)で表される水溶性染料の具体例( $1-1\sim1-16$ )、一般式(2)で表される水溶性染料の具体例( $2-1\sim2-20$ )、および一般式(3)で表される水溶性染料の具体例( $3-1\sim3-12$ ))を示すが、本発明に用いられる染料は下記の具体例に限定されるものではない。

[0054]

【化22】

# 1-2

# 1-3

#### 1 - 4

[0055]

【化23】

1-5

1-6

1-7

1 - 8

[0056]

N-N-SO<sub>3</sub>Na
$$C_2H_4SO_3Na$$

# 1 - 12

[0057]

[0058]

# 2-2

# 2-3

【0059】 【化27】

【0060】 【化28】

10

20

30

# 2-6

SOJK

31

[0061] 【化29】

2-11 33 SO<sub>3</sub>Na

【0062】 【化30】

30

СООН

2 - 15

# 2-18

30

# [0063]

: 記3 1】

## 2-20

40 HOOC фоон

# [0064]

【化32】

(20) 5 開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 ( P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 A )

【0065】 【化33】

【0066】 【化34】

20

30

【0067】一般式(1)~(3)で表される水溶性染 料は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応 によって合成することができる。該水溶性染料は特願2 001-15614号明細書に記載されている方法を用 いて合成できる。

【0068】本発明のインクジェット記録用インク10 0質量部中は、一般式(1)~(3)で表される水溶性 染料(以下、単に「水溶性染料」ともいう)を 0.2質 量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、 本発明のインクジェット用インクには、水溶性染料とと もにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるため に、他の染料を併用してもよい。併用することが出来る 染料の例としては以下を挙げることが出来る。

【0069】イエロー染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン 類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化 合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例 えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物 類を有するアゾメチン染料:例えばベンジリデン染料や 50 料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフ

モノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料;例 えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のような キノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキ ノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染 料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これら の染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロ ーを呈するものであっても良く、その場合のカウンター カチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機 40 のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アン モニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであ ってもよい。

【0070】マゼンタ染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類 を有するアリールもしくはヘテリルアン染料;例えばカ ップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾ ール類を有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染 料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染 エニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマー10カチオンであってもよい。

【0071】シアン染料としては、例えばインドアニリ ン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染 料;シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染 料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、ト リフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボ ニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染 料:例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフ トール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリ ルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げること 20 ができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離 して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場 合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウ ムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニ ウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであ ってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマ ーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などの ブッラク染料も使用することが出来る。

: 0072】次に上記一般式 (I) ~ (III) で表されるノニオン界面活性剤について説明する。まず上記一般 30式 (I) で表されるノニオン界面活性剤について説明する。一般式 (I) 中、 $R_1$ は炭素数  $5 \sim 40$ 、好ましくは炭素数  $8 \sim 180$  アルキル基を表し、直鎖であっても分岐であってもよく、また置換されていてもよい。 $R_1$  で表されるアルキル基に置換可能な基としては、アリール基(例えばフェニル、0-トリル、p-トリル、p- t-ブチルフェニル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、n- ブトキシ等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)等を挙げることができる。

【0073】 $R_1$ で表されるアルキル基の具体例としては、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、<math>n-ペンタデシル、n-オクタデシル、2-エチルヘキシル、1-エチルペンチル、1-n-ブチルペンチル、1-n-ペプチルペプチル、1-n-ペプチルオクチル、1-n-オクチルノニル、<math>6-メトキシヘキシル、2-フェニルエチル等を挙げることができる。

【0074】m¹はエチレンオキシドの平均付加モル数を表し、2~40の数であり、好ましくは3~30の数であり、特に好ましくは3~20の数である。

【0075】本発明における一般式 (I) で表される / ニオン系界面活性剤の内、特に好ましいのは下記一般式 (I-1) で表される / ニオン系界面活性剤である。 一般式 (I-1)

[0076]

【化35】

【0077】一般式(I-1)中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、各々 炭素数  $4 \sim 1$  0 の飽和炭化水素であり、 $R_{11}$ と $R_{12}$ の炭素数の合計が  $8 \sim 1$  8 であり、 $m^{11}$ は  $3 \sim 2$  0 の数である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ で表される炭素数  $4 \sim 1$  0 の飽和炭化水素としては、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-イラナル、n-イラナル、n-イラナル、n-イラナル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インチル、n-インシル等を挙げることができる。n-1 とn-1 とn-1 とn-1 とn-2 のであり、より好ましくは n-2 のであり、さらに好ましくは n-3 である。

【0078】以下に、一般式(I-1)で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0079]

【化36】

\* [0080] 【表1】

 $W1-1: m^1=5$  $W1-2 : m^1 = 10$ 

$$\forall 1-3,4$$
 (n)C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O  $+$  (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) $+$  H

 $W1-3 : m^1 = 10$  $W1-4 : m^{1} = 15$ 

10

 $W1-5: m^1=10$  $W1-6: m^1=15$ 

$$W1-7: m^1=20$$

W1-8 (n)C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>O 
$$-\left\{CH_2CH_2O\right\}_5$$
 H

$$W1-9$$
 (n)C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O  $-($ CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O $)_{5}$  H

$$W_{1-10,11}$$
  $C_{18}H_{35}O - C_{12}CH_{2}O - H$ 

20

 $W1-10 : m^1 = 12$  $W1-11 : m^1 = 25$ 

| No.   | R <sup>11</sup>                   | R12                                | m <sup>11</sup> |
|-------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| W1-13 | (n)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | (n)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 3               |
| W1-14 | (i)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | (i)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 5               |
| W1-15 | (i)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | (i)C₄H <sub>9</sub>                | 9.5             |
| W1-16 | (i)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | (i)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 11.4            |
| W1-17 | (n)C5H11                          | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 8               |
| W1-18 | (n)C5H11                          | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 10              |
| W1-19 | (n)C5H11                          | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 11.4            |
| W1-20 | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 13.5            |
| W1-21 | (n)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | (n)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | 15              |
| W1-22 | (n)C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> | (n)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | 10              |
| W1-23 | (n)C <sub>B</sub> H <sub>13</sub> | (n)C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>  | 13.6            |
| W1-24 | (n)C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> | (n)C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>  | 15.8            |
| W1-25 | (n)C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> | (n)C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | 16              |
| W1-26 | (n)C7H16                          | (n)C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | 15              |
| W1-27 | (n)C, H <sub>15</sub>             | (n)C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | 16.5            |
| W1·28 | (n)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | (n)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 14              |
| W1-29 | (n)C <sub>B</sub> H <sub>17</sub> | (n)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 17.6            |
| W1-30 | (n)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | (n)C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | 20              |

【0081】次に上記一般式(II)で表されるノニオン 系化合物について説明する。一般式 (II) 中、R2は炭

を表し、直鎖であっても分岐であってもよく、また置換 されていてもよい。R<sub>2</sub>で表されるアルキル基に置換可 素数5~40、好ましくは炭素数5~30のアルキル基 50 能な基としては、アリール基 (例えばフェニル、oート

リル、p-トリル、p-t -ブチルフェニル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)等を挙げることができる。 $R_2$ で表されるアルキル基の具体例としては、n-ペンチル、n-ペンタデシル、n-オクチル、n-デシル、n-ポンタデシル、n-ポンタデシル、n-オクタデシル、n-オクタデシル、n-オール・n-ブチル・n-ブチル・n-ブチル・n-7チル・n-7チル・n-7チル・n-7チル・n-7カル・n-

【0082】 $m^2$ は、エチレンオキシドの平均付加数を表し、 $2\sim40$ の数であり、好ましくは $3\sim30$ の数であり、特に好ましくは $4\sim20$ の数である。

【0083】本発明における、一般式(II)で表される ノニオン系界面活性剤のうち、特に好ましいのは下記一 般式(II-1)で表される化合物である。

一般式 (II-1)

[0084]

【化37】

【0085】一般式(II-1)中、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は、各々独立に、炭素数  $2 \sim 20$  の飽和炭化水素基であり、炭素数  $4 \sim 13$  が好ましい。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ で表される炭素数  $2 \sim 20$  の飽和炭化水素基としてはエチル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチル、n-パンチンル、n-パンチンル、n-パンチンル、n-パンチンル、n-パンチンル等を挙げることができる。 $m^{21}$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を表し、 $2 \sim 40$  の数であり、 $3 \sim 30$  の数が好ましい。

【0086】以下に、一般式 (II-1) で表わされるノ

ニオン系界面活性剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0087]

[化38]

W2-1,2

 $W2-1 : m^2 = 10$ 

 $W2-2 : m^2 = 15$ 

 $W2-3 : m^2 = 10$ 

 $W2-4 : m^2 = 15$ 

 $W2-5 : m^2 = 20$ 

W2-6~7

20

 $W2-6 : m^2 = 10$ 

 $W2-7 : m^2 = 15$ 

$$W2-8,9$$
 (n)C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COO  $-(CH_2CH_2O)_{m^2}-H$ 

 $W2-8 : m^2 = 10$ 

 $W2-9 : m^2 = 15$ 

$$W2-11$$
 $C_{17}H_{33}COO - \{CH_2CH_2O\}_{20} - H_{20}$ 

$$\forall 2-12$$
 $C_{17}H_{35}COO - \{CH_2CH_2O\}_{15} - H$ 

[0088]

【表2】

| No.   | $\mathbb{R}^{21}$               | R <sup>22</sup>                  | m <sup>21</sup> |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| W2-13 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 3               |
| W2-14 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 5               |
| W2-15 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | $C_8H_{13}$                      | 9.5             |
| W2-16 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 5               |
| W2-17 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 8               |
| W2-18 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 10              |
| W2-19 | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 11.4            |
| W2-20 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 12.5            |
| W2-21 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>e</sub> H <sub>17</sub>   | 15              |
| W2-22 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 25              |
| W2-23 | C7H15                           | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>   | 14              |
| W2-24 | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>   | 15              |
| W2-25 | C7H15                           | СяНія                            | 20              |
| W2-26 | C7H15                           | C9H19                            | 25              |
| W2-27 | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | C10H21                           | 30              |
| W2-28 | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>  | 20              |
| W2-29 | $C_{10}H_{21}$                  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>  | 25              |
| W2-30 | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>  | 20              |
| W2-31 | C10H21                          | C <sub>1</sub> 3H <sub>2</sub> 7 | 25              |
| W2-32 | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>  | 40              |

【0089】次に一般式(III)で表されるノニオン系界面活性剤について説明する。

【0090】一般式式(III)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素数 $1\sim18$ のアルキル基を表す。さらに詳しく説明すると、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素数 $1\sim18$ のアルキル基(例えば、メチル、エチル、 $1\sim10$  に がったい、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、 30 デシル等)を表し、置換されていてもよい。置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)等を挙げることができる。このうち、 $1\sim10$  に  $1\sim10$ 

【0091】 $R_2$ は、水素原子、炭素数 $1\sim 6$ のアルキ ら選ばれる最小基またはフェニル基を表し、アルキル基、フェニル基 は置換されていてもよい。 $R_3$ のアルキル基の置換基と つては、アルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキ シ等)、フェニル基を挙げることができる。 $R_3$ のフェ 水素原子を表し、アルエチル、イソプロピル等)、アルコキシ基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル等)、アルコキシ基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ等)、ハロゲン原子(例えば、スタ面活性系フッ素原子、塩素原子、臭素原子)等を挙げることがで 50 のではない。

きる。 $R_3$ のうち好ましいのは、水素原子あるいは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基であり、特に好ましいのは水素原子である。

【0092】Xは水素原子、または

[0093]

【化39】

$$\begin{array}{c|c}
H_4 \\
-C & R_5 \\
\hline
O & CH_2CH_2O)_{m4} & R_6
\end{array}$$

【0094】を表し、 $R_4$ 、 $R_6$ は、それぞれ独立に、炭素数 $1\sim18$ のアルキル基を表す。 $R_4$ 、 $R_6$ の好ましい 置換基や具体例としては、上記の $R_1$ 、 $R_2$ と同じ群から 選ばれる置換基や具体例が挙げられる。 $R_6$ は水素原子、炭素数 $1\sim6$ のアルキル基、またはフェニル基を表 し、その好ましい具体例としては上記の $R_3$ と同じ群から選ばれる置換基や具体例が挙げられる。 $m^3$ 、 $m^4$ は、それぞれエチレンオキシドの平均付加モル数を表し、 $m^3+m^4$ は $0\sim100$ 、好ましくは $0\sim50$ 、特に好ましくは $0\sim40$ である。ここで、 $m^3=0$ の時 $R_3$ は水素原子を表し、 $m^4=0$ の時 $R_6$ は水素原子を表す。またXが水素原子を表す時、 $m^3$ は $1\sim100$ を表し、好ましくは $1\sim50$ 、特に好ましくは $1\sim40$ を表す。

【0095】以下に一般式(III)で表されるノニオン 系界面活性剤の具体例を示すが、これらに限定されるも のではない。

[0096] 【化40】

W5-1

$$\begin{array}{ccccc} \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} \\ | & | & | & | & | \\ \mathsf{CH_3CHCH_2C-C} \equiv \mathsf{C-CCH_2CH-CH_3} \\ | & | & | \\ \mathsf{OH} & \mathsf{OH} \end{array}$$

 $W5-2 : m^1+m^2=1.3$ 

 $W5-3: m^1+m^2=3.5$ 

 $W5-4: m^{3}+m^{2}=10$ 

 $W5-5 : m^1+m^2=20$ 

 $W5-6: m^1+m^2=30$ 

20

30

₩5-7, 8

CH<sub>3</sub>  
|  
CH<sub>3</sub>C − C ≡ CH  
|  
O − 
$$\left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{m^1}$$
 − H  
W5-7 : m<sup>1</sup> = 5  
W5-8 : m<sup>1</sup> = 10

₩5-9, 10

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 \\
 & | \\
C_2H_5 - C - C = C - C - C_2H_5 \\
 & | \\
 & O - (CH_2CH_2O)_{m^2} - H
\end{array}$$

$$O - (CH_2CH_2O)_{m^1} - H$$

 $W5-9 : m^1+m^2=3$ 

 $\%5-10 : m^1+m^2=10$ 

[0097] 【化41】

W5-11

W5-12

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 \\ & & | & | \\ CH_3 - C - C \equiv C - C - CH_3 \\ & & | & | \\ OH & O - \Big( CH_2 CH_2 O \Big)_{m^2} - H \\ & & m^2 = \\ \end{array}$$

 $W5-13 : m^1=5$ 

 $W5-14 : m^1 = 10$ 

 $W5-15 : m^1+m^2=8$ 

 $W5-16 : m^1+m^2=20$ 

[0098]

【化42】

 $W5-18 : m^3 = 10$ 

W5-19

40

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & C_2H_5 \\ | & | \\ HC-C \equiv C-CH \\ | & O-(CH_2CH_2O)_{\overline{m}^4}-H \\ O-(CH_2CH_2O)_{\overline{m}^3}-H \end{array}$$

け市販品として容易に入手する事ができ、その具体的な 商品名としてはサーフィノール61,82,104.4 20, 440, 465, 485, 504, CT-111, CT-121, CT-131, CT-136, CT -141, CT-151, CT-171, CT-324, DF-37, DF-58, DF-75, DF-11 0D, DF-210, GA, OP-340, PSA-204, PSA-216, PSA-336, SE, SE-F, ダイノール604 (以上、日信化学 (株) およびA ir Products社)、オルフィンA, B, AK 10 -02, CT-151W, E1004, E1010, P, SPC, STG, Y, 32W (以上、日信化学 (株)) 等を挙げることができる。

【0100】本発明の一般式(I)~(III)で表され るノニオン系界面活性剤は、公知の方法を用いて合成す る事が可能であり、例えば藤本武彦著 全訂版「新・界 面活性剤入門」(1992年)94頁~107頁等に記 載の方法で得ることができる。また本発明において、一 般式(I)~(III)で表されるノニオン系界面活性剤 は1種のみを用いてもよいし、異なるノニオン系界面活 20 性剤の2種以上を用いても構わない。

【0101】本発明の一般式(I)~(III)で表され るノニオン系界面活性剤を含め界面活性剤の含有量はイ ンク組成物に対して0.001~15質量%、好ましく は0.005~10質量%、更に好ましくは0.01~ 5 質量%である。

【0102】本発明のインク組成物は、水性媒体中に前 記染料と界面活性剤を溶解および/または分散させるこ しによって調製することができる。上記水性媒体は、水 または水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要 に応じて後述する添加剤を適宜な量添加することにより 調製することができる。

【0103】本発明において用いることができる水混和 性有機溶剤の例には、アルコール (例えば、メタノー ル、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブ タノール、イソブタノール、secーブタノール、tー ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキ サノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコー ル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキ サンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサ ントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ ールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメ チルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ ル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロピ

コールモノメチルエーテル、トリエチレングルコールモ ノメチルエーテル、

【0104】エチレングリコールジアセテート、エチレ ングルコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチ レングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリ コールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフ エニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミ ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールア ミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジ アミンン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラ ミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジ アミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミ ド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチル アセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2 -ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニ ルー2ーピロリドン、2ーオキサゾリドン、1,3ージ メチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセ トン)が挙げられる。なお、上記水混和性有機溶剤は、 2種類以上を併用してもよい。

【0105】上記水溶性有機溶剤は、インク組成物に対 して、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下、よ り好ましくは1質量%以上50質量%以下の範囲で用い られる。

【0106】本発明のインク組成物をインクジェット記 録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での 乾操による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、イン クを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線 吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分 散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡 剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用する ことができる。

【0107】本発明に使用される乾燥防止剤としては、 水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的 な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコー ル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、 チオジグリコール、ジチオジグリコール、2ーメチルー 1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリ オール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、ト 40 リメチロールプロパン等に代表される多価アルコール 類、エチレングリコールモノメチル (又はエチル) エー テル、ジエチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (又はブ チル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエー テル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリド ン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エ チルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルス ルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセ トンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合 レングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリ 50 物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリ

ン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好 ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし 2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク 中に1.0質量%以上50質量%以下含有することが好 ましい。

【0108】本発明に使用される浸透促進剤としてはエ タノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ) エテレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキ サンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウ ム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を 10 用いることができる。これらはインク中に10質量%以 上含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け (プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用す るのが好ましい。

【0109】本発明で画像の保存性を向上させるために 使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-1856 77号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34 057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合 物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944 20 83号公報、米国特許第3214463号等に記載され たベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号 公報、同56-21141号公報、特開平10-881 06号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特 表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン 系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 2423 9号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発 30 する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができ る。

【0110】本発明で画像の保存性を向上させるために 使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属 錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪 色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノ ール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、ア ニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコ キシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体とし てはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的に 40 はリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VI Iの【ないし】項、同No. 15162、同No. 18 716の650頁左欄、同No. 36544の527 頁、同No. 307105の872頁、同No. 151 62に引用された特許に記載された化合物や特開昭62 -215272号公報の127頁~137頁に記載され た代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物 を使用することができる。

【0111】本発明に使用される防黴剤としてはデヒド

リジンチオンー1ーオキシド、pーヒドロキシ安息香酸 エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。尚、 これらの詳細については「防菌防黴剤事典」 (日本防菌 防黴学会事典編集委員会編)等に記載されている。ま た、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸 ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピ ルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトー ル、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾ トリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に 0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

【0112】さらに本発明において、画像保存性や表面 光沢性を改良する目的でポリマー微粒子分散物を用いる ことが出来る。これらの詳細については特願平2000 - 299465号に記載されている。本発明においてポ リマー微粒子分散物を用いる場合、平均粒子サイズが1 μm以下であることが好ましく、インク中のポリマー微 粒子分散物の固形分含有率が0.05質量%以上30質 量%以下であることが好ましい

【0113】本発明に使用されるpH調整剤は、pH調 節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事がで き、pHが4.5以上10.0以下となるように添加す るのが好ましく、pHが6以上10.0以下となるよう 添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基 性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のも のとして有機酸、無機酸等が挙げられる。有機塩基とし てはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、Nー メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン などが挙げられる。無機アルカリとしては、アルカリ金 属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチ ウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナ トリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなど が挙げられる。また、有機酸としては酢酸、プロピオン 酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げ られる。無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙

【0114】本発明では、前記界面活性剤とは別に表面 張力調整剤としてノニオン、カチオン、アニオンあるい は両性界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面 活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ア ルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスル ホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン 酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合 物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙 げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリ オキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン アルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エ ステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレ ロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピ 50 ンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアル

キルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (AirProducts&Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで、20mN/m以上 60mN/m以下が好ましく、さらに好ましくは 25mN/m以上 45mN/m以下である。

【0115】本発明のインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に 20詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)-材料の開発動向・展望調査-」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

【0116】また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

30

【0117】本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0118】以下に本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成50

紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み  $10\mu$  m以上  $250\mu$  m以下、坪量は  $10g/m^2$ 以上  $250g/m^2$ 以下が望ましい。

【0119】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフイルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0120】支持体上に設けられるインキ受容層には、 顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白 色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カ オリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、 珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウ ム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオラ イト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、 硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグ メント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹 脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有さ れる白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細 孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成 非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸 及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使 用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望まし い。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0121】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0122】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ま

しい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いら れる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-283 25号、同54-74430号、同54-124726 号、同55-22766号、同55-142339号、 同60-23850号、同60-23851号、同60 -23852号、同60-23853号、同60-57 836号、同60-60643号、同60-11883 4号、同60-122940号、同60-122941 号、同60-122942号、同60-235134 号、特開平1-161236号の各公報、米国特許24 84430号、同2548564号、同3148061 号、同3309690号、同4115124号、同41 24386号、同4193800号、同4273853 号、同4282305号、同4450224号の各明細 書に記載がある。特開平1-161236号公報の21 2~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材 料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用い ると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が 改善される。

【0123】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、20 これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層のご過形分に対して1質量%以上15質量%以下が好ましく、特に3質量%以上10質量%以下であることが好ま30しい。

【0124】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物

(例、フッ素油) および固体状フッ素化合物樹脂 (例、四フッ化エチレン樹脂) が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭 57-9053 号 (第8 $\sim$ 17欄)、特開昭 61-20994 号、同62-135826 号の各公報に記載がある。

【0125】硬膜剤としては、特開平1-161236 号公報の222頁に記載されている材料等を用いること が出来る。

【0126】その他のインク受容層に添加される添加剤 としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増 白剤、防腐剤、p H調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げ られる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。 【0127】記録紙及び記録フィルムには、バックコー ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられ る。バックコート層に含有される白色顔料としては、例 えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオ リン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化 チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイ ト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、 珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリ カ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミ ニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイ サイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白 色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アク リル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイク ロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が 20 挙げられる。

【0128】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0129】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バック層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0130】本発明のインク組成物は、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、

\*本発明はこれに限定されるものではない。

【0132】実施例1

一用インク液を調製した。

61

62

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、3

0~40℃で加熱しながら1時間撹拌した。その後KO

H水溶液 10mol/Lで、pH9に調製し、平均孔

径0. 25μmのミクロフィルターで減圧濾過しイエロ

10g/1

生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### [0131]

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、\*

(イエロー用インク液組成)

本発明のイエロー色素(染料No. 1-1) 14.7g/l ジエチレングリコール 160g/l グリセリン 150g/l トリエチレングリコールモノブチルエーテル 130g/l トリエタノールアミン 0.8g/l ベンゾトリアゾール 0.06g/l PROXEL XL2 2.5g/l

【0133】さらに染料種、添加剤を変えることによ

※表3に示すインクセット101を作成した。

り、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタイ

[0134]

ンク、ライトシアンインク、ブラックインクを調製し、※20 【表3】

界面活性剤(化合物No. W1-18)

|                               | ライト  | マゼンタ | ライト        | シアン   | イエロー    | ブラック        |
|-------------------------------|------|------|------------|-------|---------|-------------|
| 染料 (g/l)                      | マゼンタ | A-1  | シアン<br>A-2 | A – 2 | 1-1     | A-5         |
| 2141.1 19                     | 7.5  | 30.0 | 8.75       | 35.0  | 14.7    | 20.0        |
| İ                             |      | ļ    | j          |       |         | A-6<br>20.0 |
|                               |      |      | Ī          | ļ     |         | A-7         |
|                               |      | ļ    |            | İ     | 1       | 20.0<br>A·3 |
|                               |      |      |            |       |         | 21.0        |
| ジエチレンク゚リコール<br>(g/ <b>l</b> ) | 50   | 112  | 130        | 200   | 160     | 20          |
| 尿素                            | 37   | 46   | _          | _     | _       | -           |
| (g/l)<br>グリ <del>Ⴈ</del> ჼリン  | 130  | 130  | 150        | 180   | 150     | 120         |
| (g/1)                         |      |      |            | 100   | 100     | 120         |
| トリエチレンク*リコール                  | 130  | 140  | 180        | 140   | 130     | -           |
| ₹ <i>J7*fN2~FN</i><br>(g/l)   |      |      |            |       |         |             |
| シャエチレンク・リコール                  | -    | _    | -          | -     | -       | 230         |
| €/7° ₹#I₹#<br>(g/l)           |      |      |            |       |         |             |
| 2-t°09h^y                     | -    | -    | -          | _     | -       | 81          |
| (g/l)                         |      |      |            |       |         |             |
| 界面活性剤<br>(g/l)                |      |      |            |       | (W1-18) | -           |
| _                             |      |      |            |       | 10      |             |
| †-74 <i>}-</i> 1,465<br>(g/l) | 10   | 10   | 10         | 10    | _       | _           |
| #-74/-# STG                   | _    | _    |            | _ ]   | _       | 8.5         |
| (g/l)<br>NJI\$J~#PE>          |      |      |            |       |         |             |
| (g/l)                         | 6.9  | 7.0  | 6.0        | 6.7   | 0.8     | 18.9        |
| ペンソプドリアリナール (<br>(m/l)        | 0.08 | 0.07 | 0.08       | 0.08  | 0.06    | 0.06        |
| (g/l)<br>Proxel XL2           | 3.5  | 2.5  | 1.8        | 2.0   | 2.5     | 1.8         |
|                               | 0.0  |      |            |       |         |             |
| (g/l)<br>脱イオン水を加              |      |      | 1.0        | 2.0   | 2.0     |             |

[0136]

【0137】同様に表4に従ってインクセット102~108を作成した。界面活性剤の添加量は全て1.0質量%になるようにした。染料種をA-3に変更した以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット109を作成した。また、界面活性剤を除いた以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット110を作成した。

63

【0138】次にこれらのインクセット101~110をインクジェットプリンターPM670C(EPSON 社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。 【0139】(1)吐出安定性

0 カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0140】(2) 細線の滲み

①イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価を行った。:

〇:滲みなし

50 △:多少滲んでいるが判読は可能

×:滲みにより判読不可能

②ブラックについてはイエローインクをベタに印字した 後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの 評価も行った。

〇:滲みなし

△:多少滲んでいるが判読は可能

×:滲みにより判読不可能

【0141】(3)耐水性

得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、風乾 性を評価した。

A:残存濃度が80%以上

B: 残存濃度が60%以上80%未満

C:残存濃度が60%未満

【0142】(4)画像保存性については、イエローの ベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

①光堅牢性

印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、 \*

\*アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光 (8万5千ルックス)を10日照射した後、再び画像濃 度Cfを測定し染料残存率Cf/Ci×100を求め評価を行っ た。染料残像率について反射濃度が1,1.5,2の3 点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以 上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃 度で70%未満の場合をCとした。

66

#### 2)熱堅牢性

80℃15%RHの条件下に10日間、試料を保存する した。浸漬前後の画像濃度を測定し、以下の基準で耐水 10 前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を 求め評価した。染料残像率について反射濃度が1、1. 5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率 が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合を B、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。得られ た結果を表4に示す。

[0143]

【表4】

| インク<br>セット | 染料          | 界面<br>活性剤 | 吐出安<br>定性 | 光堅牢<br>性 | 熱室牢<br>性 | 耐水性 | 細線の<br>塗み① | 組織の | 備考  |
|------------|-------------|-----------|-----------|----------|----------|-----|------------|-----|-----|
| 101        | 1-1         | W1-18     | Α         | A        | A        | A   | 0          | 0   | 本発明 |
| 102        | 1-2         | W1-14     | A         | A        | A        | A   | 0          | 0   | 本発用 |
| 103        | 1-5         | W1-16     | Α         | Α        | A        | Α   | 0          | 0   | 本発明 |
| 104        | 2-1         | W1-28     | A         | A        | A        | A   | 0          | 0   | 本発明 |
| 105        | 2-3         | W2-19     | A         | A        | A        | A   | 0          | 0   | 本発用 |
| 106        | 2-6         | W2-15     | A         | A        | A        | A   | ٥          | 0   | 本発明 |
| 107        | <b>3</b> -1 | W5-4      | A         | A        | A        | A   | ٥          | 0   | 本発明 |
| 108        | 3-3         | W5-1      | A         | A        | A        | A   | 0          | 0   | 本発明 |
| 109        | A-3         | W1-18     | A         | В        | С        | В   | Δ          | Δ   | 比較例 |
| 110        | 1-1         | -         | В         | A        | В        | В   | ×          | ×   | 比較例 |

【0144】表4に示される結果から、本発明のインク 組成物を用いたインクセット(101~108)は、吐 30 出安定性、耐候性(光および熱堅牢性)、耐水性のいず れにも優れ、細線の滲みもない画像が得られることが分 かる。また、本発明のインク組成物に好ましく用いられ る一般式(I)で表される界面活性剤を用いているが、 一般式(1)~(3)に含まれない染料を用いたインク セット109の場合、吐出安定性については良好である が、画像の品質に劣る。一般式(1)で表される染料を 用いているが、界面活性剤を用いていないインクセット 110の場合、光堅牢性については優れているが、他の※

※物性に劣る。

### [0145]

【発明の効果】本発明のインク組成物は、取り扱い性、 臭気、安全性等に優れた水性インクを用いており、得ら れる画像の色相、耐候性、耐水性などに優れ、細線の滲 みなどの画質についての欠点が改善され、しかも吐出安 定性が高い。また、このような優れたインク組成物を用 いたインクジェット記録方法は、色相、耐候性、耐水性 などに優れ、細線の滲みなどの画質についての欠点が改 善された画像を優れた吐出安定性の基で形成することが できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード(参考)

CO9B 29/46

29/48

CO9B 29/48

B 4 1 J 3/04

101Y

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

### (35) 5 開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 ( P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 A )

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA05 EA13 FC01 FC02

2H086 BA01 BA15 BA33 BA56 BA59

4J039 BC02 BC03 BC05 BC07 BC12

BC13 BC16 BC20 BC33 BC34

BC40 BC50 BC51 BC52 BC53

BC54 BC55 BC65 BE06 BE22

EA21 EA35 EA38 EA42 EA44

EA46 EA47 GA24